

Polariserad spektroskopi

tillämpad på bl.a. Co(III) diamin-komplex

Bengt Nordén

Lund 1971

POLARISERAD SPEKTROSKOPI

tillämpad på bl.a.

Co(III)diamin-komplex

Bengt Nordén

Fil. lic., Ld

AVHANDLING

som med vederbörligt tillstånd för avläggande
av filosofie doktorsexamen vid Lunds Univer-
sitet, kommer att försvaras vid en offentlig
disputation tisdagen den 25 maj 1971
(kl. 10.15, föreläsningssal B, Kemicentrum)



FÖRORD

Denna avhandling bygger på ett arbete som under de senaste åren utförts vid Institutionen för Oorganisk och Fysikalisk Kemi vid Lunds Universitet. Arbetet började med Ragnar Larssons idé att man kanske kunde orientera den optiskt aktiva $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ -jonen i närvaro av lämpliga "svans-formiga" motjoner genom laminär strömning av lösningen i ett trångt rör. Dylika experiment gjordes i en polarimeter med röret genomlyst av en laser-stråle - dock utan att någon signifikant rotationsförändring kunde observeras. Rotationerna berodde på andra saker!

Många experiment följde varvid olika orienteringseffekter och orienteringsmaskiner prövades. Exempelvis sökte vi utnyttja, att vissa s.k. flytande kristaller orienteras i magnetfält, i hopp om att även andra species i lösningen skulle orienteras. Det magnetfält som producerades av en permanentmagnet, adapterad för ändamålet, (10^4 gauss) gav aldrig den avsedda effekten, men som kuriosum kan nämnas att det var kraftigt nog för att det skulle gå att ta upp ett av allt att döma detaljriktigt MCD spektrum för $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -jonen!

Härmed har författaren fått illustrera sin övertygelse, om att nya experimentella möjligheter skall utnyttjas när de bjuder sig - även om det skulle bli på bekostnad av systematik och målsättning. För att kunna ge denna avhandling en "röd tråd" har emellertid dylika utsvävningstendenser bemästrats - den berör sålunda inte MCD utan handlar bara om "konventionell" CD.

INNEHÅLL

Denna avhandling presenterar en metodik att ur differentialabsorptionen mellan vänster- och högercirkulärpolariserat ljus hos en artificiellt orienterad ensemble av optiskt aktiva kongruenta mikrosystem, erhålla upplysningar om struktur och bindningsförhållanden inom mikrosystemet. Intresset har främst koncentrerats till de så kallade yttersfärskomplexen hos optiskt aktiva Co(III)aminkomplexjoner, men undersökningen berör även absorptionsstudier med linjär-polariserat ljus av orienterade system. Förutom att tekniken i metoderna presenteras, redogöres för iakttagelser, av olika art: från rent kemisk till utpräglat spektroskopisk karaktär, vilket i viss mån torde framgå av titlarna på de arbeten (nedan) som ingår i avhandlingen:

- I. Circular dichroism measurements on oriented films containing dissymmetric cobalt complexes, Larsson, R. and Nordén, B. Acta Chem. Scand. 24 (1970) 2681.
- II. Evidence for the arrangement in the outer co-ordination sphere of dihedral metal complexes from circular dichroism measurements on oriented films, Nordén, B. Acta Chem. Scand. 25 (1971) 357.
- III. Directions of moments and assignments of $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in certain biaryls from polarized spectroscopy and molecular orbital calculations, Nordén, B., Håkansson, R. and Sundbom, M. Acta Chem. Scand. to be published.
- IV. Circular dichroism measurements on oriented optically active species. Nordén, B. Acta Chem. Scand. to be published.
- V. A proof for sterically specific outer sphere complex formation with Co(en)_3^{3+} , Nordén, B. Acta Chem. Scand. 23 (1969) 2925.

- VI. The diminished inertness of Co(en)_3^{3+} when irradiated with ultraviolet light in the presence of ethylenediaminetetraacetate, Nordin, B. Acta Chem. Scand. 24 (1970) 1703.
- VII. Methods for determination of the stability constants of outer-sphere complexes using measurements of absorbance, optical rotation and circular dichroism: A spectroscopic study of the outer-sphere complex between trisethylenediamine-cobalt(III) ion and ethylenediaminetetraacetate, Nordin, B. Acta Chem. Scand. in press.
- VIII. Induced optical activity in $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ and Co(en)_3^{3+} upon outer-sphere association with (+)tartrate and other chiral anions, Nordin, B. Acta Chem. Scand. in press.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	sidonummer
Förord	2
Innehåll	3
Symboler och definitioner	6
Introduktion	10
Yttersfärskomplex med Co(III)aminer	12
Polariserad spektroskopi	15
Orienteringen av yttersfärsliganden	18
Cirkulärdikroism i orienterade system	20
Linjärpolariserade spektra av biaryler	22
Fotolysstudier	24
Sammanfattning av resultat	
A Co(III)amin-yttersfärskomplex	34
B Möjligheter att mäta cirkulärdikroism i orienterad fas	38
C $\pi \rightarrow \pi^*$ -övergångar i biaryler	41
Referenser	42
Efterskrift	45

SYMBOLER OCH DEFINITIONER

(Avser sammanfattningen såväl som de olika artiklarna. Engelska ord har medtagits endast då risk för missförstånd ansetts föreligga.)

A	ljusabsorption, absorbance
A(II)	absorption av linjärpolariserat ljus med ljusvektorn parallell med orienteringsriktning i provet
A(L)	absorption av linjärpolariserat ljus, ljusvektorn vinkelrätt mot orienteringsriktning i provet
amin	ammoniak, amin, diamin
CD	cirkulärdikroism, skillnad i absorption (med tecken) mellan vänster- och högercirkulärpolariserat ljus $= A_l - A_r$
C ₃ -axel	trefaldig rotations-symmetriaxel
CT	charge transfer
C _L	totalkoncentration m.a.p. species L (mol liter ⁻¹)
D	D _{ab} , dipolstyrkan för övergången a → b = μ_e^2 , bestäms av ytan under motsvarande absorptionsband. (erg · molekyl ⁻¹ · cm ⁻³). ^{1,2}
en	etylendiamin
EDTA	H ₄ Y, etylendiamintetraättiksyra
ε	molar, dekadisk absorptionskoefficient (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Δε	molar dekadisk cirkulärdikroism, CD (M ⁻¹ cm ⁻¹)
ε _l	molar dekadisk absorptionskoefficient för vänstercirkulärpolariserat ljus
ε _r	molar dekadisk absorptionskoefficient för högercirkulärpolariserat ljus
Φ	kvantutbyte
g	dissymmetrifaktor $\equiv (\epsilon_l - \epsilon_r)/\epsilon$
h	Plancks konstant

k	absorptionskoefficient ($\ln \frac{I}{I_0} = k \cdot l$)
k	konformationsbeteckning för vänster-spiral-formad chelat-ligand ³
k'	se k, höger-spiral-form ³
lel	den konformation hos tris-diamin-metall-komplex i vilken C - C bindningarna i samtliga ligander är närmast parallella med komplexets C ₃ -axel
λ	våglängd (nm)
LF	ligand field
μ_e	elektriskt dipolmoment (för t.ex. $a \rightarrow b$)
μ_m	magnetiskt dipolmoment (för t.ex. $a \rightarrow b$)
n	brytningsindex
ν	frekvens
orientering	ej slumpvis fördelning
orienteringsriktning	en "yttre" (i laboratoriet) riktning, (definierad av t.ex. ett "orienterande fält") parallellt med vilken mikro-systemen orienteras
perfekt orientering	1. parallellitet mellan orienteringsaxlarna hos en ensemble mikroelement och med en orienteringsriktning, eller 2. samtliga orienteringsaxlar ligger i ett plan men är ej nödvändigtvis parallella
orienteringsaxel	i fall av mekanisk orientering är en molekyls (ett mikroelements) orienteringsaxel = dess "effektiva" längsaxel. Generellt: Den riktning (de riktningar) inom en molekyl som definierar effekten av ett orienteringsfält (t.ex. dipolmoment för elektrostatiskt fält)
orienteringsplan	ett plan till vilket en samling mikrosystem i rymden är preferentiellt orienterade, men inom vilket det inte behöver vara någon orientering

orienteringsfaktor	f , orienteringsgrad, (degree of orientation), beskriver den orientering som motsvaras av bråk- delen f perfekt (parallellt med en given oriente- ringsriktning, se d.o.) orienterade mikroelement i en ensemble där resten, $1-f$, är fullständigt oorienterade (slumpvis fördelade, random)
optisk aktivitet	egenskapen hos ett visst molekylspecies att vid interaktion med linjärpolariserat ljus påverka dettas polarisationsriktning
OR	optisk rotation α observerad vinkel (grader) θ (grader $\cdot M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
ORD	optisk rotationsdispersion, den optiska rotationens beroende av λ ("ORD spektrum")
ob	se lel, den konformation då C - C bindningarna är närmast vinkelräta mot C_3 -axeln
pn	propylendiamin, 1,2-diaminopropan
(+)	eller <u>d</u> , beteckning av den optiska isomer som vid natrium-D-linjen har positiv (<u>dextro</u> -) optisk rotation
(-)	eller <u>l</u> negativ (lævo-)rotation, f.ö. enligt ovan
R	R_{ab} , rotationsstyrkan för övergången $a \rightarrow b$ = $= \mu_e \cdot \mu_m \cdot \cos v$ (v vinkeln mellan μ_e och μ_m). (erg $\cdot \text{molekyl}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) R bestäms av ytan under motsvarande CD-band. ^{1,2} $R > 0 \iff CD > 0$ $R = 0 \iff CD = 0$ (gäller separat band)
R_D	$A(\parallel)/A(\perp)$
R	sträck-faktor (stretch factor) för film = förhållandet mellan längden hos den sträckta filmen och längden av filmen före sträckning
R_s	sträckbråk (stretch ratio) ⁴

t temperatur

θ ellipticitet, se även molar OR

INTRODUKTION

Yttersfärskomplex hos Co(III) amin joner i vattenlösningar har sedan åtskilliga år studerats⁵ vid Lunds Universitet. Undersökningarna fastställde existensen av en rad yttersfärskomplex. Bland annat diskuterades frågor rörande antalet koordinerade yttersfärsligander samt storleken av de respektive komplexens stegvisa stabilitetskonstanter bl.a. i relation till klassisk jon-par-teori.⁶ Werners observation⁷ att den optiska rotationen (OR) hos optiskt aktiva inerta metallkomplex påverkades av närvaron av vissa elektrolyter, vilket tolkades i form av jon-par-bildning, utnyttjades för kvantitativa studier av yttersfärskomplex med hjälp av OR mätningar.^{8,9} Efter det att det rapporterats att cirkulärdikroismspektrum hos $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ -jonen på liknande sätt berodde av närvaron av vissa anjoner, samt ett instrument för mätning av cirkulärdikroism (CD) blivit tillgängligt vid avdelningen användes CD för att studera yttersfärskomplexiteten mellan Co(en)_3^{3+} och bl.a. tiosulfat, salicylat, benzoat och dietylditiokarbamat.¹⁰

I samband med CD och OR studierna uppkom vissa frågor:

1. Fenomenfrågan. Berodde verkligen effekterna i OR och CD på att en anjon associerades till metallkomplexet? Var det t.ex. inte möjligt att den brytningsindexförändring, som nödvändigtvis blev en följd av salttillsatsen, kunde vara orsak till CD effekten eller åtminstone kunde förklara de tendenser som observerats, vid högre anjonkoncentration och som tolkats i form av ytterligare association?
2. Strukturfrågan. Som förklaring på t.ex. CD effekten som observerats hos $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ vid tillsats av Na_3PO_4 föreslog Mason ett jonpar $\text{Co(en)}_3\text{PO}_4$ i vilket jonerna genom vätebindning hölls (åtminstone preferentiellt) i en ömsesidig orientering. Är ett sådant jonpar rymdspecifikt arrangerat och i så fall hur, var sålunda en fråga som föreföll mycket väsentlig.

Det var försök att besvara den senare frågan som ledde till studier av delvis orienterade lösningar med absorptionsmätningar med polariserat

ljus: Kännedom om Co(en)_3^{3+} -jonens spektrala egenskaper som funktion av dess orientering (från ligandfältsteori och experiment) borde kunna utnyttjas för att avgöra om, och i så fall hur jonen orienterades då motjonerna utsattes för en orienteringseffekt utifrån. Detta skulle i sin tur visa om resp. hur metallkomplex och anjon var inbördes orienterade.

Med problemen att avgöra signifikansen hos mätningar på orienterade species (uteslutning av "artefakter") följde ett allmänt intresse för möjligheterna med polariserad spektroskopi. Detta senare något oprecisa begrepp brukar i allmänhet representera studiet av absorptionen av linjärpolariserat ljus i ett orienterat medium, t.ex. en kristall. Om definitionen utvidgas till att omfatta absorptionsmätning med cirkulärpolariserat ljus, kommer även CD spektroskopi att innefattas. I motsats till fallet vid mätning av absorption av linjärpolariserat ljus finns nämligen ej något krav på orientering inom provet för att mätning med cirkulärpolariserat ljus skall bli specifik.

De orienterade system som polariserade absorptionsmätningar utförts på har utgjorts av amorfa lösningar innehållande de icke-sfäriska molekylspecies man önskat studera. Genom att utsätta systemet för en skjuv-spänning eller genom att sträcka det kan en partiell orientering åstadkommas. En av de stora fördelarna med ett sådant kvasi-orienterat amorft system, t.ex. i jämförelse med förhållandena i en kristall, är att effekter på det mikrosystem, som man är intresserad av (t.ex. en jon) från en regelbunden omgivning (kristallfält) i stor utsträckning elimineras. De erhållna resultaten blir därigenom enklare både att tillämpa på lösningsspektra och att jämföra med teoretiska data (gas).

YTTERSFÄRSKOMPLEX MED Co(III)AMINER

I syfte att söka besvara den första frågan undersökte vi om det fanns någon lämplig anjon, som förutom att den genom sin närvaro påverkade CD spektrum hos $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ även skulle ha egenskaper som kunde göra det möjligt att kontrollera dess förmåga till association med metallkomplexjonen utan att därvid nämnvärt ändra brytningsindex i lösningen.

Versenat-jonen (EDTA^{2-}) visade sig uppfylla dessa villkor: CD spektrum påverkades (på ett likartat sätt som med t.ex. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) och genom pH-sänkning kunde EDTA^{2-} överföras till protoniserad oladdad EDTA vars möjligheter till association borde vara minimala. Dessutom kunde den fria EDTA^{2-} halten på ett annat sätt sänkas praktiskt taget obegränsat, nämligen genom tillsats av någon för komplexbildning lämplig metalljon (Th^{4+}).^{*} (Uppsats V.)

Sedan det konstaterats att ovannämnda CD effekt verkligen berodde på en association mellan Co(en)_3^{3+} och EDTA^{x-} ($x = 1, 2, 3$ eller 4), var det lämpligt att närmare undersöka hur pass uttalad denna komplexbildning var. Härvid gjordes bestämningar av stabilitetskonstanten för $\text{Co(en)}_3\text{EDTA}^+$ (det visade sig att EDTA förelåg som EDTA^{2-} i komplexet) vid ett antal olika jonstyrkor (NaClO_4), varvid den vid studier av ytter-sfärskomplex konventionella metod, som lanserats av Evans och Nancollas¹¹, i princip användes. Vid sidan av UV-absorptionsmätning utnyttjades emellertid även de ovannämnda OR och CD effekterna för att erhålla värden på stabilitetskonstanten. Det undersöktes också om även högre komplex

^{*} Tillsats av toriumnitrat ökade endast lösningens brytningsindex.

$$n_D(0.015 \text{ M } \text{Co(en)}_3(\text{ClO}_4)_3) = 1.3334,$$

$$n_D(0.015 \text{ M } \text{Co(en)}_3(\text{ClO}_4)_3, 0.050 \text{ M } \text{Na}_2\text{EDTA}) = 1.3363,$$

$$n_D(0.015 \text{ M } \text{Co(en)}_3(\text{ClO}_4)_3, 0.050 \text{ M } \text{Na}_2\text{EDTA}, 0.050 \text{ M } \text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 1.3386.$$

$(\text{Co(en)}_3(\text{EDTA})_2^-)$ var av betydelse inom det aktuella koncentrationsområdet. Absorptions- och CD-spektra för de olika species beräknades också, i avsikt att ur de spektroskopiska förändringarna vid komplexbildningen, söka dra slutsatser om arrangemang och bindningsförhållanden i yttersfärskomplexet. (Uppsats VII)

Nära förknippade med studierna av yttersfärkomplex och dessas bindningsförhållanden utgör de fotolysexperiment som skall behandlas nedan. Det gäller då i första hand den fotosubstitution, $\text{Co(en)}_3^{3+} + \text{EDTA}^{2-} + h\nu \longrightarrow \text{Co(III)EDTA}^- + \dots$, som observerats med ljus-excitation inom ligandfältsbanden. I motsats till de flesta andra fotosubstitutioner har denna reaktion ej kunnat framkallas på termisk väg. Då $\text{Co}_{\text{aq}}^{3+}$ är instabil (låter sig lätt reduceras till Co^{2+}) verkar en dissociativ stökiometrisk mekanism föga trolig. I frånvaro av EDTA^{2-} är också Co(en)_3^{3+} fullständigt resistent gentemot en icke alltför kortvägig bestrålning.* Närmare till hands kan tyckas ligga en associativ mekanism med en intermediant med högt koordinationsstal. Då tidigare erfarenheter emellertid visar att ligandsubstitutioner i Co(III) komplex faktiskt bestäms av dissociativa aktiveringsprocesser är det rimligare att anta att aktiveringen sker i yttersfärskomplexet $[\text{Co(en)}_3]\text{EDTA}^+$. Excitationen $^1\text{A}_{1g} \longrightarrow ^1\text{T}_{2g}$ ger en Co-N-bindnings-försvagning, som gör det möjligt för yttersfärsliganden att "tränga sig in". (Uppsats VI)

I samband med att övertygelsen om att yttersfärsassociationen till Co(III) ammin-joner var stereo-specifik blev starkare uppkom tanken på en eventuell möjlighet av en inducerad optisk aktivitet i ett yttersfärskomplex mellan en inaktiv metallkomplex-jon och en optiskt aktiv anjon. En sådan effekt hos t.ex. $\text{Co(NH}_3)_6$ (+)tartrat⁺ skulle med all sannolikhet tyda på en chelat-bindning i yttersfären, vilket inte skulle vara mindre

* Nyligen har dock en fotoakvatisering rapporterats^{12,13} äga rum vid bestrålning i ligandfältsbanden med ett kvantutbyte mellan 10^{-4} och 10^{-5} . Detta resultat är ej förenligt med vårt ($< 10^{-5}$).

rimligt än att t.ex. SO_4^{2-} företrädesvis associeras till en viss punkt på Co(en)_3^{3+} , vare sig detta beror på vätebindning eller på annan orsak (riktat elektrostatiskt fält, "läckande d-orbital" från metalljonen, van der Waal bindning e.d.). För att kunna korrelera storleken av eventuella effekter till koncentrationerna av respektive yttersfärskomplex gjordes försök att bestämma stabilitetskonstanterna mellan Co(en)_3^{3+} , $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ och ett antal optiskt aktiva anjoner, med hjälp av den tidigare beskrivna metoden som användes i $\text{Co(en)}_3\text{EDTA}^+$ -fallet. (Uppsats VIII).

rimligt än att t.ex. SO_4^{2-} företrädesvis associeras till en viss punkt på Co(en)_3^{3+} , vare sig detta beror på vätebindning eller på annan orsak (riktat elektrostatiskt fält, "läckande d-orbital" från metalljonen, van der Waal bindning e.d.). För att kunna korrelera storleken av eventuella effekter till koncentrationerna av respektive yttersfärskomplex gjordes försök att bestämma stabilitetskonstanterna mellan Co(en)_3^{3+} , $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ och ett antal optiskt aktiva anjoner, med hjälp av den tidigare beskrivna metoden som användes i $\text{Co(en)}_3\text{EDTA}^+$ -fallet. (Uppsats VIII).



POLARISERAD SPEKTROSKOPI

Ljusabsorptionsspektroskopi hör till de äldsta "kemiska" spektroskopiska metoderna men är fortfarande en av de mest utnyttjade. Absorptionsmätning används i stor utsträckning för kvalitativ eller kvantitativ analys av blandningar av species med kända absorptionsegenskaper, men även i rent spektroskopiskt syfte, d.v.s. för att ur absorptionsspektrums karaktär eller dess beroende av vissa kontrollerbara yttre betingelser, söka draga slutsatser om mikrosystemets egenskaper. I regel användes "enkla" instrument med vilka absorptionen av enfärgat ljus mätes (ljuskälla, monokromator, detektor) och man tager fasta på två storheter: den energi som den vid absorptionen aktiva förändringen definierar samt den intensitet med vilken absorptionen effektueras.

Linjär dikroism. Genom att modifiera (polarisera) ljusets vibrationsmönster kan man ofta ur absorptionsmätningar erhålla mer information om t.ex. en ljusexciterad elektronövergång än om dess energi och "intensitet". Med linjärpolariserat ljus (ljus där den elektriska vektorn, som är orienterad vinkelrätt mot ljusets fortplantningsriktning, endast svänger i ett plan) är det lämpligt att studera anisotropa kromoforer. I dessa har övergångarna en eller flera definierade riktningar, vilka deras elektriska moment är föredödesvis parallella med. Ett villkor är tydligen att övergången ej har sfärisk symmetri (som t.ex. en övergång mellan två s-orbitaler i samma atom). Ett annat villkor, för att absorptionen skall bli beroende av polarisationsriktningen hos ljuset, är att någon form av orientering av kromoforerna föreligger i det studerade systemet. Fenomenet att t.ex. en kristall innehållande orienterande anisotropa kromoforer, uppvisar olika absorptions-egenskaper för olika polarisationsriktningar hos det infallande ljuset kallas linjär dikroism och observerades tidigt ("Oldnordiske Sagaer"¹⁴). Det beskrevs av Wollaston¹⁵ 1804 hos kristaller av K_2PdCl_4 och turmalin.

- Polariserade absorptionsspektra av linjärdikroistiska kristaller av både

organiska och oorganiska föreningar har studerats och tolkats, sedan man med kristallografiska undersökningar fastlagt den molekylära orienteringen i kristallen, i form av riktningar eller symmetrier hos de elektriska momenten hos respektive övergångar. Principen för den potentiella interaktionen mellan ljuset och systemet ges av att absorptionen är proportionell mot kvadraten på skalärprodukten mellan ljusets elektriska vektor och övergångens elektriska dipolmoment: Om den elektriska ljusvektorn svänger vinkelrätt mot det moment övergången skulle definiera om den ägde rum, kan ingen excitation ske.

Cirkulärdikroism. I den ljusform som kallas cirkulärpolariserat ljus beskriver projektionen av ljusvektorn på ett plan vinkelrätt mot fortplantningsriktningen, en cirkel. Är rotationen med-sols (clock-wise) sedd mot ljuset (man tittar in i ljuskällan) säges ljuset vara höger-cirkulärpolariserat. Under ljusets väg i rummet beskrivet ljusvektorn en spiral (vänsterspiral för högercirkulärpolariserat ljus och vice versa). Analogt med att det för "specifik" interaktion med linjärpolariserat ljus krävdes en linjär anisotropi i den studerade molekylensemblen är villkoret för att absorptionen av ljus med en viss cirkulärpolarisation (höger eller vänster) skall bli specifik, att den studerade övergången har ett "spiralt" bruttodipolmoment. Om vid en elektronexcitation elektronerna företrädesvis följer en vänsterspiral kan man förstå att optimal effekt (absorption) uppnås med höger-cirkulärpolariserat ljus (se ovan) jämfört med vänstercirkulärpolariserat med samma intensitet. Eftersom typen av spiral (vänster- eller höger-) inte beror av spiralens orientering uppnås en specifik interaktion mellan cirkulärpolariserat ljus och kongruenta spirala (s.k. chirala) mikrosystem utan något krav på orientering av de senare. - Studiet av cirkulärdikroism (skillnad i absorption mellan vänster- resp. högercirkulärpolariserat ljus) utgör numera huvudmetoden vid analys av optiskt aktiva föreningar.

Att mäta cirkulärdikroism (CD) hos en orienterad ensemble av optiskt aktiva molekyler utgör sålunda inte någon standardmetod, men

kan användas för att ge ytterligare information om t.ex. två anisotropa elektronövergångar med motsatt spiralitet, om dessa ligga så nära varandra i energetisk bemärkelse att inte ens absorptionsmätning med linjärpolariserat ljus på ett orienterat prov förmår separera dem. I CD uppenbarar de sig som ett positivt och ett negativt band och om elektronövergångarna är ortogonala kan en orientering av det aktuella molekylspecies visa sig i CD spektrum som en intensitetsförändring mellan banden. Härigenom kan övergångarna identifieras med avseende på sina symmetriegenskaper även om de har praktiskt taget samma energi.

ORIENTERINGEN AV YTTERSFÄRSLIGANDEN

Först efter ligandfälts-teoriens genombrott började man förstå rollen hos de elektronövergångar som svarade för ljusabsorption och optisk aktivitet i metallkomplex.¹⁶ Möjligheterna att tolka linjärpolariserade spektra från t.ex. kristaller av övergångsmetallkomplex är sålunda relativt nya.

De experiment som gjorts för att söka belysa om en yttersfärsligand till Co(en)_3^{3+} har en preferentiell orientering i yttersfären, har byggt på kännedom om symmetrierna hos vissa d-elektronövergångar. Vid övergång från oktaedrisk symmetri ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) till dihedrisk (D_3 , $\text{Co}(\text{diamin})_3^{3+}$) sker en uppsplittning av övergången inom $3d^6$ konfigurationen $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ i två övergångar, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{a,g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ vilka identifierats och resolverats med avseende på sina CD band i en polariserad spektroskopisk kristallstudie.¹⁷ I $\text{Co}(\text{pn})_3^{3+}$ (pn = propylendiamin), vilken jon använts för studierna här, har vi ansett det rimligt att direkt överföra de spektroskopiska erfarenheterna från Co(en)_3^{3+} .

Då en koncentrerad lösning av $(+)\text{Co}(\text{d-pn})_3$ (dodekylsulfat)₃ i etanol utsättes för skjuvkrafter inträffar i CD-spektrum en kraftig ökning av det band som svarar mot A_2 komponenten. Den förklaring som synes närmast till hands innebär en orientering av $\text{Co}(\text{diamin})_3^{3+}$ jonerna, på sådant sätt att av de två ortogonala övergångarna $A_1 \rightarrow A_2$, $A_1 \rightarrow E_a$, antalet potentiella $A_1 \rightarrow A_2$ övergångar ökas genom orientering vinkelrätt mot ljusets fortplantningsriktning. Om det förutsättes att orienteringen effektueras via de långa alkylsulfat-jonerna, tyder alltså effekten på att dessa (eller åtminstone en av dem) har ett rymdspecifikt arrangemang i den yttre koordinationsfären hos $\text{Co}(\text{diamin})_3^{3+}$ jonen, eftersom den senare ur hydrodynamisk synpunkt är sfärisk. På grund av att förhållandevis låga lösligheter är regel har den ovannämnda metoden endast kunnat tillämpas på två metallkomplex. (Uppsats 1)

En liknande polariserad CD mätning har emellertid utförts på en

isomer till ett av komplexen ovan, i vilken diaminliganderna haft en konformation som inte borde favorisera en stereo-specifik anlagring av yttersfärs-anjonerna om sistnämnda effekt berodde på vätebindning till aminoväten. (Uppsats 2)

CIRKULÄRDIKROISM I ORIENTERADE SYSTEM

Vid analysen av ovannämnda CD effekter i orienterade filmer var det naturligt att fråga sig om förändringen i fråga verkligen härrörde från de studerade elektronövergångarnas orientering eller om artefakter spelade in. Det blev sålunda tidigt klart att det hela var en tävling mellan den verkliga CD förändringen och den dubbelbrytning som följde av orienteringen i provet. Genom att orienteringen förelåg företrädesvis uni-axiellt och i ett plan vinkelrätt mot ljusets fortplantningsriktning kunde det förväntas att ljus som var cirkulärpolariserat erhöll elliptisk polarisation. En enkel metod att kontrollera detta visade sig vara att placera en standard med känd CD efter provet (med misstänkt dubbelbrytning) i strålgången. En minskning, t.ex., i standardens formella CD (sedan provets CD subtraherats) skulle då tyda på elliptisk polarisation, CD med omkastat tecken att elliptisk polarisation i omkastad riktning erhöles, etc.

Försöken att mäta polariserad CD har dels gjorts (enligt ovan) med ett system som varit orienterat vinkelrätt mot ljusstrålen, dels med ett system där orienteringsriktningen sammanfallit med ljusets fortplantningsriktning. I det senare fallet kommer den optiska axel orienteringen ger upphov till att bli parallell med ljusstrålen varför dubbelbrytningsfelet i stort elimineras. Experiment av denna typ har varit försök med strömmande lösningar av polyglutaminsyrakomplex med akridinorange. Från observationer av de förändringar CD spektrum röner då lösningen orienteras har vissa slutsatser kunnat dragas om hur akridinorange-katjonen associeras till poly-peptid-spiralen.

Ett problem, som är besläktat med problemet att resolvera det starkt överlagrade $\text{Co(III)(diamin)}_3^{3+}$ -jonens CD spektrum, utgör frågan om intensitetsförhållandet mellan de CD komponenter som emanerar från karbonyl-övergången i dissymmetriska dihedriska ketoner. Sålunda tyder jämförelser mellan kalkylerade värden och experimentellt erhållna på att CD banden ofta överlappar och i uttalad grad upphäver varandras effekter.^{18,61}

I samband med studerandet av möjligheten att mäta CD i ett prov med hög orienteringsgrad vinkelrätt mot ljusstrålen har det därför undersökts i vilken mån cirkulärdikroism hos några steroider påverkas vid orientering i polyetylenfilm. (Uppsats IV)

LINJÄRPOLARISERADE SPEKTRA AV BIARYLER

För att göra det möjligt att jämföra CD effekter erhållna vid orientering av optiskt aktiva species lösta i t.ex. polyetylen med etablerade^{20, 58} linjär-dikroism-spektra (för beräkning av t.ex. orienteringsgrad) byggdes för mätning av linjär-polariserad UV-absorption en tillsats till en Cary 15 spektrofotometer. (De försök som tidigare gjorts att söka mäta linjär dikroism hos Co(III)ammin-komplex i film utnyttjade s.k. polaroidfilter, med dålig transmission vid våglängder under 300 nm). Tillsatsen utgjordes i princip av en fast Glan-polarisator (i provstrålgången) samt en hållare för filmen, vilken var vridbar i ett plan vinkelrätt mot ljusstrålen. På så vis kunde absorptionsspektra tagas upp, dels med ljuset polariserat parallellt med filmens sträckriktning, dels vinkelrätt däremot.

Då linjär-dikroism-spektra finns uppmätta endast för ett fåtal optiskt aktiva föreningar i orienterad film (några steroider²⁰) var det nödvändigt att undersöka ytterligare ett antal föreningar som kunde komma i fråga vid studiet av CD i sträckt polyetylenfilm. Då avdelningen för Organisk kemi vid Lunds Universitet sedan en tid preparerat och studerat optiskt aktiva bitienyler låg det nära till hands att undersöka i vilken mån dylika species kunde orienteras. En stor fördel visade sig härvid vara att bitienylerna, i motsats till steroider, kunde lösas i polyetylenfilm i förhållandevis höga koncentrationer (10^{-1} M). En nackdel vid mätningarna utgjorde emellertid bitienylernas (och även andra biarylers) tendens att förflyktigas från filmen. En 0.03 mm tjock polyetylenfilm som mättats med 3,3'-bitienyl kunde sålunda vid förvaring i luft på bara någon dag tömmas på hela den inlösta substansmängden. En bot mot detta var den enkla metoden att förvara filmen (även under mätningarna) i ett transparent medium i vilket substanserna i fråga inte var lösliga, nämligen i vatten.

Undersökningen av linjär dikroism hos biaryler har även stort allmänt intresse. Intimt förknippad med riktningarna hos de $\pi \rightarrow \pi^*$ -övergångar

som studerats, är den cirkulärdikroism dessa kan ge upphov till i motsvarande optiskt aktiva biaryler.* Genom en jämförelse mellan de experimentella resultaten och teoretiskt beräknade uppgifter om vissa övergångarnas energier och polarisationsriktningar kan även vissa slutsatser dragas om biarylernas struktur, d.v.s. t.ex. om en bitienyl föreligger i (plan) trans eller cis konformation. (Uppsats III.)

Vissa av de studerade organiska föreningarna, t.ex. bipyridyl, är lämpade som ligander i oorganiska komplex.¹⁹ I dessa komplex kommer endast cis-konformationen att vara aktuell. Kännedom om $\pi \rightarrow \pi^*$ -övergångarnas riktningar bör kunna utnyttjas vid studium av dylika optiskt aktiva ML_3^{x+} -joner,⁶⁰ t.ex. $Fe(dipy)_3^{2+}$ ($Fe(II)$ är iso-elektronisk med $Co(III)$). Om jonen t.ex. har $P(C_3)$ -konfiguration²¹ bör övergångar som är längsaxel-polariserade i liganden ge upphov till en (enfaldigt degenererad) negativ CD komponent polariserad parallell med komplex-jonens C_3 -axel (D_3 symmetri) samt en (tvåfaldigt degenererad) positiv komponent polariserad vinkelrätt mot denna axel.²² Sådana spektroskopiska studier förefaller synnerligen viktiga i ljuset av rapporterade⁵⁹ motsägelser vid användning av empiriska CD-kriterier på absolut konfiguration hos tris-2,2'-bipyridyl och tris-1,10-fenantrolin komplex av $Ni(II)$, $Fe(II)$, $Ru(II)$, $Ru(III)$, $Os(II)$ och $Os(III)$.

* På grund av kravet på icke-sfärisk form hos molekylerna (för orienteringseffekten) samt på frånvaron av polära grupper (för lösligheten) har någon biaryl med möjlighet till optisk aktivitet ännu ej kunnat undersökas.

FOTOLYSSTUDIER

I samband med studiet av cirkulärdikroism-spektrum hos $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ och dess påverkan av närvaron av vissa elektrolyter gjordes försök att åstadkomma fotolytisk resolvering genom bestrålning med cirkulärpolariserat ljus av lösningar av typen $(\pm)\text{Co(en)}_3^{3+} + \text{X}^{n-}$ där $\text{X}^{n-} = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{PO}_4^{3-}$ etc. Genom att koncentrera den injicerade ljusenergin till ett absorptionsband med cirkulärdikroism kan, på grund av att det cirkulärpolariserade ljuset kommer att absorberas olika mycket av de olika enantiomererna, olika enantiomorfa fotolytiska reaktioner fortskrida olika snabbt och en partiell spaltning erhållas. Med utgångspunkt från cirkulärdikroismen $\Delta\epsilon$ (eller rättare dissymmetrifaktorn $g = \Delta\epsilon/\epsilon$) kan man beräkna den optiska aktivitet som lösningen i fråga skulle uppvisa efter det en viss mängd cirkulärpolariserat ljus absorberats (efter det en viss mängd av ursprungssubstansen förbrukats)* - förutsatt att fotolysreaktionen sker efter en viss gynnsam mekanism. En kedjereaktion eller en reaktion som sker genom att perifera species aktiveras är typiska reaktioner som är ogynnsamma ur resolveringssynpunkt. Uppenbarligen kan denna fotolysteknik erbjuda vissa möjligheter att kontrollera om en reaktion följer en viss given mekanism. Då de här presenterade experimenten utfördes var emellertid syftet endast att söka finna någon oorganisk fotolysreaktion som kunde användas till optisk resolvering. Möjligheten att uppnå optisk spaltning på detta sätt har diskuterats i samband med optisk aktivitet i naturen²⁴ och som påpekas

* Differentialekvationen $-\frac{d[A]_t}{dt} = \frac{K \cdot I_0}{d} \cdot (1 - e^{-\epsilon \cdot d \cdot [A]_t})$ som ger

fotolys hastigheten i en viss tidpunkt - eller dess lösning

$$\frac{K \cdot I_0 \cdot t}{d} = [A]_0 - [A]_t + \frac{1}{\epsilon \cdot d} \ln \frac{1 - e^{\epsilon \cdot d \cdot [A]_0}}{1 - e^{\epsilon \cdot d \cdot [A]_t}} \quad \text{där } [A]_t = \text{konc. av A}$$

vid tiden t , d = ljusvägen genom lösningen, K = konstant, ϵ = molar

absorptionskoefficient) användes för att erhålla koncentrationerna på de aktuella enantiomererna, $+A$, $-A$, via respektive absorptionskoefficienter avseende det använda ljusslaget, t.ex. $\epsilon_{l,+}$ och $\epsilon_{l,-}$ (för vänster-cirkulärpolariserat ljus). Cirkulärdikroismskillnaden $\Delta\epsilon_{+A} - \Delta\epsilon_{-A} =$
 $= (\epsilon_{l,+A} - \epsilon_{r,+A}) - (\epsilon_{l,-A} - \epsilon_{r,-A}) = (\epsilon_{l,+A} - \epsilon_{l,-A}) -$
 $(\epsilon_{r,+A} - \epsilon_{r,-A})$ där $(\epsilon_{l,+A} - \epsilon_{l,-A})$ av symmetriska skäl måste vara lika med $-(\epsilon_{r,+A} - \epsilon_{r,-A})$. Eftersom $\Delta\epsilon_{+A} = -\Delta\epsilon_{-A}$ följer att
 $\Delta\epsilon_{+A} = \epsilon_{l,+A} - \epsilon_{l,-A}$ och $\Delta\epsilon_{-A} = \epsilon_{r,+A} - \epsilon_{r,-A}$. Då de approximationer av hastighetslagen som använts endast innehållit t.ex. kvoten
 $(\epsilon_{l,+A} - \epsilon_{l,-A})/(\epsilon_{l,+A} + \epsilon_{l,-A})$ kan man direkt substituera denna mot
 $\text{disymmetrifaktorn}/2 = (\epsilon_l - \epsilon_r)/(\epsilon_l + \epsilon_r)$ efter ev. korrektion av
 tecknet.

Det visar sig att i de flesta fall bör man erhålla maximal skillnad $[+A] - [-A]$ (varur den optiska aktiviteten i lösningen erhålles) vid c:a 60 % omsättning, varvid bråkdelen $[+A] - [-A] / ([+A] + [-A]) \approx 0.2 \cdot g$. Utbytet begränsas dock uppåt av gränsekvationen²³
 $\epsilon_{l,+A} [+A]' = \epsilon_{l,-A} [-A]'$, som anger förhållandet mellan de koncentrationer $[+A]'$ / $[-A]'$ vid vilka lika mycket ljus totalt absorberas av $+A$
 som av $-A$ (varvid hastigheterna $+A \rightarrow$ och $-A \rightarrow$ är lika).

i Ref.²³, där den fotokemiska spaltningen av racem krom(III)oxalat rapporteras, har behandlingen av tidigare fotolysreaktioner med cirkulärpolariserat ljus varit något oklara vad gäller ljusets funktion. Beträffande den sistnämnda fotolys-spaltningen²³ har det visat sig att den redan tidigare studerats²⁵ och den skall därför ej behandlas här.

Ur mekanistisk synpunkt kan det emellertid vara motiverat att nämna några av de fotolysreaktioner som ej kunnat användas, men där man teoretiskt skulle erhålla mätbar resolvering (med antagande om en första ordningens reaktion med ljus-aktivering av varje reaktantmolekyl). I nedanstående tabell finns några av de utnyttjade fotolysreaktionerna angivna (i kombination med Co(en)_3^{3+} prövades förutom de tabellerade anjonerna ett stort antal andra). Den beräknade effekten är given som bråket mellan beräknad rotationsskillnad (mellan prov bestrålade med vänster- respektive högercirkulärpolariserat ljus till en omsättning på 60 % eller där optimal resolvering beräknats erhållen) och minsta med instrumentet påvisbara rotation (d.v.s. $0.0005^\circ \text{ dm}^{-1}$). Mätningen utfördes vid en våglängd där prov eller beräkningar indikerat maximal noggrannhet (med hänsyn till rotation och absorption).

I Co(III)ammin-komplex är charge transfer (CT) och ligand-fält (LF) banden väl separerade varför man genom lämpligt val av ljusets våglängd kan erhålla exciterade tillstånd av olika natur. Om emellertid komplexen innehåller potentiella reduktionsmedel som I^- , Br^- förskjuts CT banden mot längre våglängder och kan mer eller mindre överlappa de mindre intensiva LF banden.

Sålunda är det t.ex. troligt att fotosubstitutionen



($\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-$), som observerats med ljus med våglängden mellan

250–300 nm, orsakas av $\pi(\text{X}) \longrightarrow d_z^2(\text{Co})$ eller $\sigma(\text{X}) \longrightarrow d_z^2(\text{Co})$

excitationer.^{35–37} Reaktionen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OX}]^{2+}$

($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$) har rapporterats ske även genom excitation i LF området.^{37,38}

Reaktion	Beräknad effekt	Förklaring	Använda våglängder (nm)	Ref
$2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	?	mycket snabb spontan racemisering, fotoracemisering	monokromator 300 - 600	26, 27, 28
$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \longrightarrow (\text{se ovan})$	80	tidigare rapporterade värden på racemiseringshastigheter fel	filter 300 - 600	29, 30, 31, 32
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+} + \text{I}^- (\text{hög jodidhalt})^* \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 0.5\text{I}_2 + 3\text{en}$	20	aktiveringen sker ej i jonparet $\text{Co}(\text{en})_3\text{I}_2^+$	monokromator 250 - 350	31, 32, 33
$\text{Co}(\text{EDTA})^- \longrightarrow \text{Co}^{2+} + \dots$	15	EDTA fotolyslabil	250 - 300	34
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+} + \text{EDTA}^{2-} \longrightarrow \text{Co}(\text{EDTA})^- + 3\text{en} + 2\text{H}^+$	10	parallell fotoreduktion aktiverad i EDTA	filter 300 - 400	VI
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+} + \text{EDTA} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + \dots$	20	aktivering i EDTA	250 - 300	VII

* Befanns kunna studeras i närvaro av arsenit vilket förhindrade bildningen av den starkt absorberande trijodidjonen.

Bruttoreaktion: $2\text{Co}(\text{en})_3^{3+} + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$. Det kunde visas att arseniten ej deltog i den egentliga fotolysreaktionen.

Som Balzani och Carassiti¹³ påpekat är emellertid fotokemin hos dessa komplex mycket "intrikat" inte minst på grund av dålig överensstämmelse mellan olika författare.

Såsom fotosubstitutionsreaktion är sålunda reaktionen

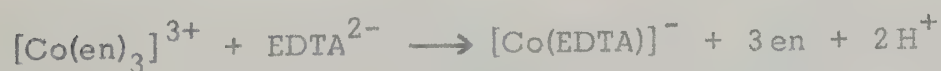
$\text{Co(en)}_3^{3+} + \text{EDTA}^{2-} \longrightarrow \text{Co(III)EDTA}^-$ ej unik. Adamsom t.ex. rapporterar³⁹ också hur $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ undergår "en andra ordningens fotokemisk substitutionsreaktion" med tiocyanat (under bildning av $\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{NCS}^{2+}$). Reaktionen förlöper emellertid också i mörker ("dark reaction") och därtill mycket snabbt vid högre temperaturer ("thermal reaction"). Mellan Co(en)_3^{3+} och EDTA har ingen reaktion (förutom fotolysreaktionen) kunnat observeras ens vid förhållandevis höga temperaturer (90 °C).

I Uppsats VI har det föreslagits att yttersfärskomplexet $[\text{Co(en)}_3]\text{EDTA}^+$ skulle vara den ljuskänsliga komponenten i den aktuella substitutionsreaktionen. Med tanke på komplexets styrka (Uppsats VII) samt det faktum att absorptionsspektrum ej uppvisar något inter-joniskt CT band (yttersfärsassociationen bör alltså ej direkt favorisera en fotoreduktion av Co(III)) verkar detta inte osannolikt. Eventuellt är komplexet bara en intermediär produkt, $\text{Co(en)}_3^*\text{EDTA}^+$, som är nödvändig för substitutionen på grund av en kort livslängd hos den exciterade ionen Co(en)_3^{*3+} ($\text{Co(en)}_3^{*3+} \longrightarrow \text{Co(en)}_3^{3+}$ eller $\text{Co(en)}_3^{*3+} \longrightarrow \text{Co}_{\text{aq}}^{3+} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$).

Med utnyttjande av våra kunskaper om yttersfärskomplexet (stabilitets-konstantens starka jonstyrke-beroende, se Uppsats VII, det faktum att komplexet ej bildas om EDTA föreligger i protoniserad form, H_4Y , se Uppsats V) har vi genom några kvalitativa experiment sökt visa att detta verkligen är nödvändigt för fotosubstitutionen. -Ett stort problem vid tidigare försök har varit en mycket dålig reproducerbarhet i intensitet hos ljuset (utbytet vid reaktionen). I konventionell fotolysmetodik bestrålas i allmänhet endast ett prov i taget. Vid upprepade formellt lika försök erhålles emellertid sällan exakt samma fotolysutbyte, vilket lägger ett definitivt hinder i vägen för jämförelser mellan utbyten hos prov med olika

sammansättning. I Fig. 1 visas den enkla apparat som använts för att åstadkomma en bestrålning av många prov med samma intensitet. Provlösningarna i provrör (pyrex, NS propp), vilka i en karusell fördes runt framför ljuskällan (10 rpm). Omrörning erhöles genom att rören med jämna mellanrum roterades kring sina egna axlar. Prov visade att samtliga rör (upp till 30) erhöles samma belysning ($\pm 2\%$, vilken osäkerhet måste tillskrivas små skillnader i tjocklek i glasgodset hos rören). Tryckluftkylning åstadkom konstant temperatur ($27 \pm 1^\circ\text{C}$). Ett av rören användes för aktinometri (5 ml 0.02 M uranyloxalat, 0.09 M oxalsyra späddes så att aktinometerlösningens absorption vid 350 nm var ungefär lika med provlösningarnas). Kvantutbytet för oxalatsönderfallet antogs vara 0.50 vid 350 nm.^{40,41} Oxalathalten bestämdes med permanganattitrering före och efter bestrålning (typiskt aktinometerresultat: $8.3 \cdot 10^{-4}$ einstein (vid 350 nm)/10 min och 10 ml). Med aktinometern kalibrerades sedan med jämna mellanrum en skrivande intensitetsmätare, som användes dels för att bestämma totala ljusmängden, dels för en grov kontroll av absorptionen i proven. Efter identifiering mellan topparna i intensitetsspektrum och de olika rören kunde man nämligen påvisa när och var kraftigare transmissionsförändringar (20 %) inträffade.

Resultatet från fotolyser av lösningar med sammansättningen 3.00 mM (+)Co(en)₃(ClO₄)₃, 4.00 mM Na₂EDTA, kan sammanfattas med följande reaktioner och kvantutbyten (ljus med våglängder mellan 300 och 400 nm och intensitetsfördelning enl. Fig. 1 Uppsats VI).



$$\Phi_1 = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$$



$$\Phi_2 = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$$

Nedanstående tabell visar hur Φ_1 och Φ_2 båda minskar snabbt

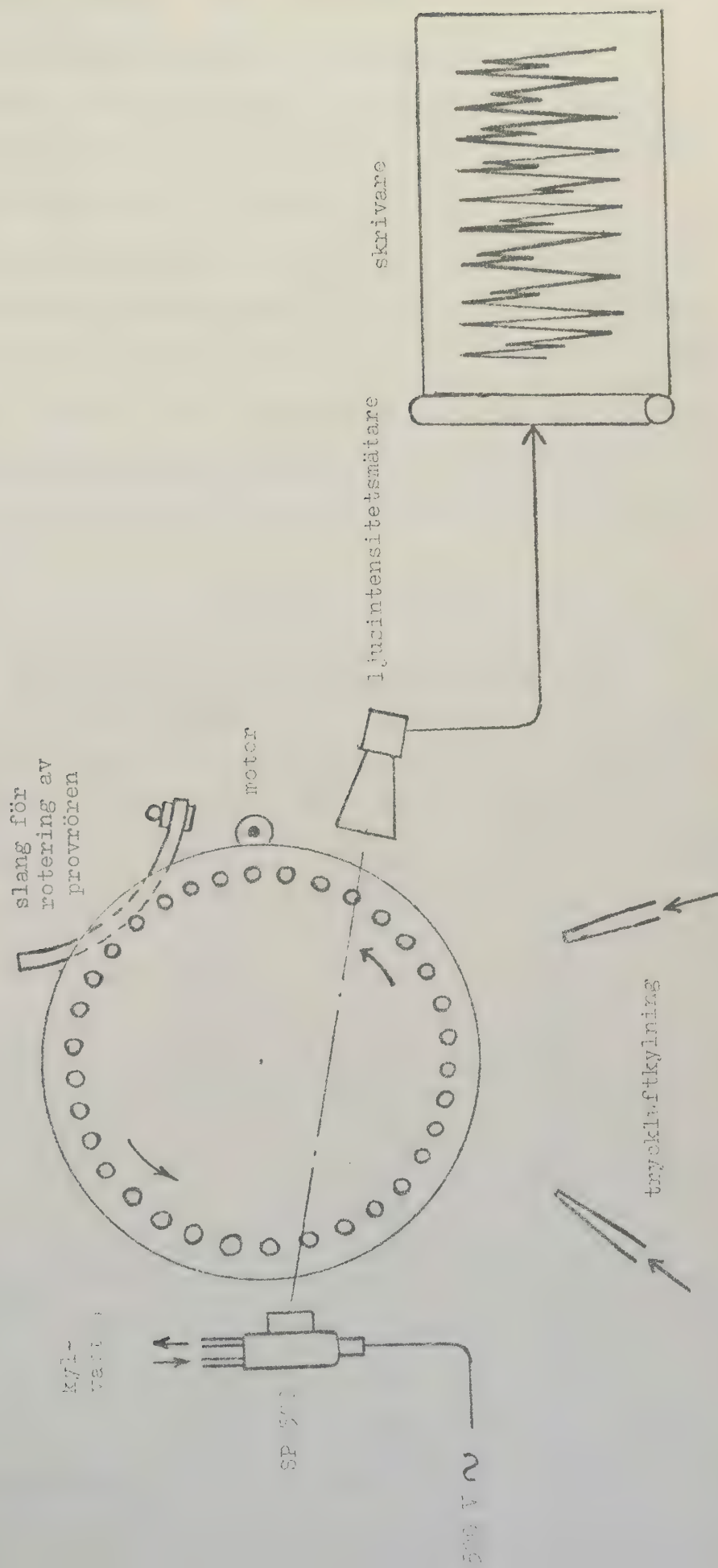


Fig. 1

med ökande jonstyrka (NaClO_4), samt hur de likaledes minskar med ökande EDTA^{2-} koncentration i frånvaro av jonmedium. Vid konstant formell jonstyrka (NaClO_4) och ökande EDTA^{2-} koncentration är emellertid dylika tendenser mycket mindre, ehuru dock påtagliga. De skulle kunna förklaras med att ett lägre pH (5) föreligger, då EDTA är i överskott. Detta vore i samklang med observationer av hur pH stiger under fotolysen samt den långsamma begynnelsehastigheten i Fig. 2. I Fig. 2 finns också representerat ett parallellt fotolysförsök med $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{EDTA}$. Såväl bildningen av $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ som fotoreduktion till $\text{Co}(\text{II})$ sker här mycket snabbare än i $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ -fallet (fotosubstitutioner är dock avsevärt långsammare relativt sett och det ligger nära till hands att tro att den snabbare

Variation hos Φ_1 , Φ_2 med begynnelsekoncentration av EDTA (C_L) samt jonstyrkan I. $C_M = 3.00 \text{ mM}$

C_L (mM)	medium	I (M)	$(\Phi_1 + \Phi_2) \cdot 10^3$	$\Phi_1 \cdot 10^3$
4.00	NaClO_4	1.03	0.00	0.00
4.00	"	0.53	0.03	0.01
4.00	"	0.23	0.14	0.08
4.00	"	0.13	0.33	0.17
4.00	"	0.08	0.74	0.27
4.00	"	0.03	1.35	0.46
0			0.00	0.00
4.00			1.40	0.55
6.00			1.31	0.38
10.0			0.96	0.21
26.0			0.27	0.11
0	NaClO_4	0.10	0.00	0.00
4.00	"	0.10	0.62	0.20
6.00	"	0.10	0.57	0.24
10.0	"	0.10	0.34	0.17
26.0	"	0.10	0.14	0.09

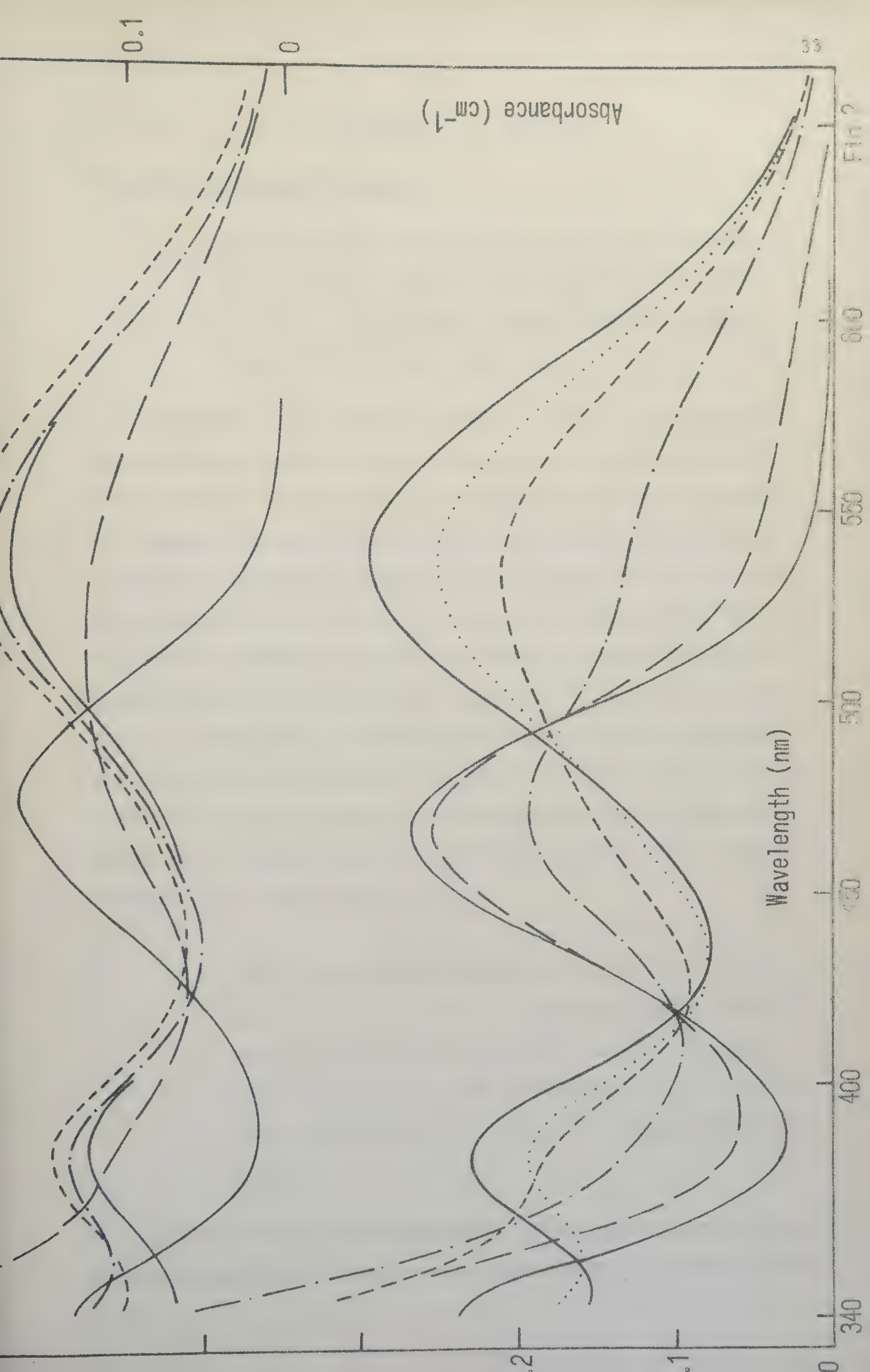
nedbrytningen av Co(EDTA)^- som framgår i figuren är förorsakad av starkt reducerande species som bildats genom fotolys av Co(II)EDTA^{2-}). $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ -jonen är på grund av att den undergår fotoreduktion även i perkloratlösning och med relativt långvågigt ljus ($> 300 \text{ nm}$) olämpligare än Co(en)_3^{3+} -jonen för studier av fotosubstitutionsreaktioner.

På grund av den studerade fotosubstitutionens starka beroende av jonstyrka, pH och EDTA^{2-} -koncentrationen samt dess obekvämt låga kvantutbyte vid högre EDTA halter (eller hög perklorathalt, eller i närvaro av annan buffert), har det inte ansetts meningsfullt att t.ex. bestämma reaktionshastighetens beroende av den fria EDTA koncentrationen. Variation av Co(en)_3^{3+} halten leder å andra sidan till svårigheter att uppskatta kvantutbytet.

Det kan vara värt att notera att vid ökad halt av NaClO_4 inte bara Φ_1 utan även Φ_2 minskar. Eftersom den fria Co(en)_3^{3+} jonen inte är fotosensitiv inom det aktuella våglängdsområdet förklarar vi även detta enklast med frånvaron av nyckelföreningen $\text{Co(en)}_3\text{EDTA}^+$ vid hög perklorathalt. Helt i samklang med jonstyrkeberoendet är resultatet från en belysning av $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ (3 mM) + EDTA (H_4Y , 4 mM): Efter 4 timmars belysning var provet fullständigt oförändrat av såväl absorptions- som CD-spektrum att döma.

Figur 2: Nere: 3.00 mM $(+)\text{Co(en)}_3(\text{ClO}_4)_3$, 4.00 mM Na_2EDTA efter 0 (____), 1 (____), 2 (____), 3 (---), 4 (....) samt 5 och 6 (____) timmars bestrålning med (korrigerad) konstant intensitet.

Uppe: 3.00 mM $\text{Co(NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$, 4.00 mM Na_2EDTA efter 0 (____), 1 (____), 2 (____), 3 (---) och 5 (____) timmars bestrålning med samma intensitet som i ovanstående försök.



SAMMANFATTNING AV RESULTAT

A Co(III)amin-yttersfärskomplex

1. Det kan anses fastställt att den CD effekt som uppträder hos $(+)\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ (eller $(+)\text{Co}(\text{d-pn})_3^{3+}$)⁴³, då EDTA^{x-} ($x = 1, 2, 3, 4$) tillsättes, helt kan tillskrivas associationen mellan nämnda jonslag.

I Uppsats V diskuteras även pH beroendet hos CD spektrum. Då dessa experiment utfördes ägde författaren ännu inte kännedom om det starka jonstyrke-beroendet hos associationskonstanten varför jonmediet inte justerats med den noggrannhet som vore motiverad. Då emellertid pH-beroendet undersöktes utgående både från högt pH (tillsats av HClO_4) och från lågt pH (tillsats av NaOH) kan man anta att resultatet (Fig. 2, Uppsats V) är tillförlitligt åtminstone ur kvalitativ synpunkt. Sålunda indikeras existensen av komplexen $\text{Co}(\text{en})_3\text{H}_{4-n}\text{Y}^{3-n}$ där n är 1, 2, 3, 4 men ej 0. Diskussionen om att CD-skillnaderna mellan dessa komplex skulle bero på olika steriska arrangemang är naturligtvis ren spekulatation. Dylika teorier bör kunna prövas genom jämförelsestudier av motsvarande effekter med en serie flertandade oxo-ligander där olika många "tänder" blockerats (t.ex. genom esterifiering).

2. Genom studium av koncentrationsberoendet hos den CD effekt, som vi visat vara en produkt av yttersfärsassociationen, har det lyckats att erhålla värden på stabilitetskonstanten för motsvarande yttersfärskomplex. I stora drag samma värden erhöles om i stället UV-absorptionsskillnader användes.

Det konstateras vidare (Uppsats VII) att det resultat, som erhålles då en ofta anlitad metod för bestämning av stabilitetskonstanter för yttersfärs-

komplex användes, blir starkt påverkat av att förutom det första komplexet $\text{Co(en)}_3\text{EDTA}^+$, även troligen nästa komplex, $\text{Co(en)}_3\text{EDTA}_2^-$, bildas.

Beroendet hos stabilitetskonstanten av jonstyrkan har även studerats. Resultatet överensstämmer med de iakttagelser som Posey och Taube⁴² rapporterat för motsvarande fall med $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$ (vid lägre jonstyrkor), och kan grovt förklaras med ett Debye-Hückel-uttryck för $\text{M}^{3+} + \text{L}^{2-}$ ($\log K_c = \log K_a - (9 + 4 - 1) \cdot \sqrt{I} \cdot 0.509 / (1 + B \cdot d \cdot \sqrt{I})$ ⁴², $\log K_a = 4$).

3. Förändringar i CD spektrum hos komplexet $\text{Co(pn)}_3(\text{alkylsulfat})_3$ då en koncentrerad etanollösning orienteras indikerar att yttersfärsliganderna är preferentiellt orienterade i förhållande till centraljonen. Åtminstone en (ev. två) yttersfärsligand(er) är härvid förlagd(a) utefter komplexjonens C_3 -axel. Detsamma gäller även om innersfärsliganderna har ob-konformation, trots att det då inte ur vätebindningssynpunkt blir speciellt fördelaktigt med ett sådant arrangemang. (Uppsats I, Uppsats II)

Komplexet $\text{trans}[\text{Co(l-pn)}_2(\text{dodekylamin})_2]\text{Cl}_3$ kunde på liknande sätt som ovannämnda komplex överföras till en transparent film och dess CD studeras under orienterade förhållanden. (Uppsats I). De observerade effekterna hos de två band, som den tidigare nämnda övergången $A_1 \rightarrow T_1$ (O_h) uppsplittrats i, medgav emellertid inte någon ur teoretisk synpunkt övertygande tillordning av symmetrier till dessa övergångar.

Trots de många krav som ställdes på yttersfärskomplexens fysikaliska egenskaper för genomförbarhet av den presenterade tekniken med orienterade filmer, och vilka därmed starkt begränsar möjligheterna att använda denna som en generell metod, finns det mycket som talar för principen att utnyttja centraljonens optiska anisotropi vid studier av

stereo-specificitet vid koordination. Av andra konventionella spektroskopiska metoder har ännu inga rapporterats användbara för dylikt ändamål. Med IR^{44,*} och NMR⁴⁵⁻⁴⁸ spektroskopi har endast ett fåtal studier av effekter vid yttersfärsassociation gjorts, något som med tanke på det stora intresset för sådan information måste förklaras med stora experimentella svårigheter.

4. Det är möjligt att inducera optisk aktivitet i den centrala koboltatomen från den yttre koordinationssfären.

Genom att bestämma stabilitetskonstanter för komplexen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{tartrat}^+$ och $[\text{Co}(\text{en})_3] \text{tartrat}^+$ har de senares molara CD spektra kunnat kalkyleras (från uppmätt CD spektrum hos en lösning med känd sammansättning^{*}). Likheten mellan fallen $(+)\text{Co}(\text{en})_3 \text{tartrat}^+$ och $(+)\text{Co}(\text{en})_3 \text{EDTA}^+$ vad beträffar CD tyder på, att även med tartrat^{2-} är associationen rymdspecifik. Det har konstaterats att den stora skillnad mellan de CD effekter som tartrat^{2-} jonen (+ el. -) inducerar i $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ respektive racem $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ ej beror på den preferentiella association, vilken visats äga rum mellan t.ex. $(+)\text{tartrat}^{2-}$ och $(+)\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ framför $(+)\text{tartrat}^{2-}$ och $(-)\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, utan i stället troligen på att fördelningen mellan konformationerna $\text{kkk}(\text{lel})$, kkk' , $\text{kk}'\text{k}'$, $\text{k}'\text{k}'\text{k}'(\text{ob})$.

* För $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{tartrat}^+$ har senare mätningar konfirmerat att lösningens CD är proportionell mot koncentrationen av detta yttersfärskomplex.⁴³

* IR-studier av "yttersfärskomplex" i kristallin fas bör ej räknas hit.⁴⁹

ändras genom att (+)tartrat²⁻ som yttersfärsligand favoriserar en viss konformation hos diaminmolekylen (k).

CD effekten hos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](+)\text{tartrat}^+$, som är c:a 10 ggr svagare än den CD som observerats i komplexet $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{tartrat}]^+$ och har omvänt tecken, har tagits som ett indicium på att yttersfärskomplexet är chelatiskt.

(Uppsats VIII)

Det kan diskuteras hur induktionen av CD i $A_1 \rightarrow T_1$ -övergången $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(+)\text{tartrat}$ egentligen går till. Det kan t.ex. vara fråga om en "ring-bildning" genom vätebindning mellan vinsyrans karboxylat-grupper och två intill varandra liggande ammoniakmolekylers väten. Om det är så, kan det tyckas förvånande att inte samma CD-tecken erhålles som i motsvarande innersfärskomplex med (+)tartrat²⁻. Detta kan emellertid både bero på olika ringstorlek och på den starka symmetriförändring som utbytet av kväve mot syre i innersfären orsakar. Författaren har faktiskt föreslagit att som prov på konformationen hos dissymmetriska två-tandade ligander taga tecknet hos den CD effekt som framkallas genom komplexbildning med t.ex. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$: Genom att ett i princip oktaedriskt fält bibehålles undviks svårigheten med identifiering av övergångar till uppsplittrade nivåer, och det överlagrade chirala fältet kan kanske avläsas direkt i tecknet hos den CD det inducerar i t.ex. $A_1 \rightarrow T_1$ -övergången. För att konformationen skall kunna relateras till detta tecken fordras naturligtvis att de olika ligander, man vill att regeln skall gälla för, binds i yttersfären på likartat sätt.

5. Resultaten av fotolysexperimenten har redovisats i behandlingen ovan (p. 24).

Det kan tilläggas att försök att framkalla fotosubstitutioner av ovannämnda typ $(\text{Co}(\text{en})_3^{3+} + \text{EDTA}^{2-})$, bestrålning i ligandfältetsbandet)

har gjorts med Co(en)_3^{3+} , $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ + oxalat^{2-} , tartrat^{2-} och kamfersulfonat⁻ utan nämnvärd framgång. Endast med $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ händer det över huvud taget någonting, men resultatet har endast varit att Co(II)-species bildats (Co(tartrat), Co(II)hydroxider).

Studier av vissa reaktioner mellan Co(III)amin-komplex och 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR 4)⁵⁰ har företagits.⁴³ Sålunda reagerar Co(en)_3^{3+} och PAR 4 snabbt vid belysning ($\lambda > 300 \text{ nm}$) under bildning av Co(PAR 4) eller Co(PAR 4)_2 beroende på om PAR 4 är i överskott eller ej. Valensen hos kobolt i dessa species är ännu oklar. - En intressant reaktion är följande termiska reaktion: $\text{trans} [\text{Co(en)}_2 \text{Cl}_2]^+ + \text{PAR} - 4 \longrightarrow [\text{Co(en)}_2 \text{PAR} - 4]^{x+}$ (eller motsvarande med pn i stället för en). Med cis-komplexjonen i stället sker nämligen praktiskt taget ingenting⁴³, trots att den förväntade produkten i båda fallen bör vara cis- $\text{Co(en)}_2 \text{PAR} - 4$. Orsaken till denna anomali är ännu helt oklar.

B Möjligheter att mäta cirkulärdikroism i orienterad fas

En ny metod för mätning av CD i ett orienterat system anvisas: Den optiskt aktiva föreningen löses i en (amorf) polymer film. Genom att sträcka filmen i två mot varandra vinkelräta riktningar (biaxiellt) åstadkommes, om de optiskt aktiva molekylerna är icke-sfäriskt formade, en partiell orientering av dessa. Genom vissa kontrollåtgärder kan man bibehålla en fullständig oordning vad beträffar projektionerna av molekylernas längsaxlar på film-planet, trots att längsaxlarna partiellt orienterats in i detta plan. Interaktionen mellan opolariserat ljus, som insändes vinkelrätt mot filmen, och kromoforer i molekylerna blir likartad den som erhålles vid en uniaxiell sträckning, varvid alltså molekylerna orienteras längs en riktning i film-planet. Den stora skillnaden är, emellertid, att med en fullständig oord-

ning av molekylprojektionerna blir filmen fri från dubbelbrytning, och eventuella observerade spektroskopiska effekter kan helt tillskrivas optisk anisotropi hos molekylerna.

Vid denna metod (orientering vinkelrätt mot ljusets fortplantningsriktning) kommer intensiteten hos ett CD band (som ej är överlagrat av något annat band) att vid fullständig orientering (i planet) att förändras med en faktor $3/2$ om bandet härrör från en övergång som är polariserad parallellt med molekyllens orienteringsaxel (= längsaxel), med $3/4$ för en vinkelrätt orienterad övergång.

Vid den metod som förutsätter orientering parallell med ljusets utbredningsriktning, och som därigenom även den innebär att dubbelbrytning undviks, reduceras intensiteten hos den längs molekyllens orienteringsaxel polariserade övergången, vid perfekt orientering till noll, medan den vinkelrätt polariserade förstärks med faktorn $3/2$. En dylik orientering parallell med ljuset kan åstadkommas på hydrodynamisk väg med långsträckta polymera molekyler (molekylvikter av storleksordningen 100 000). Av förändringar i CD spektrum hos strömmande lösningar av poly- α , L-glutaminsyra + akridinorange kan man sluta att akridinorange-katjonen binds till polypeptiden i form av en yttre spiral (superhelix) i vilken färgämnesmolekylernas plan är övervägande vinkelrätt orienterade i förhållande till peptid-spiralens längsriktning. Tecknet hos ett CD band som framhävs vid höga färgämneskoncentrationer tyder på att det i varje fall då är frågan om en höger-superhelix.

Metoden med strömmande lösningar (som ingalunda är unik⁵¹)* begränsas av kravet på att molekylerna måste vara mycket långa. Med film-tekniken å andra sidan kan effektiv orientering åstadkommas med

* se nästa sida

molekyler med ett t.o.m. så lågt förhållande mellan längd och (maximal) bredd som 2:1. De stora effekterna som observerats (Uppsats IV) i närvaro av gelatin, tyder emellertid på att även i detta fall bör smärre molekyler kunna orienteras med hjälp av en lämplig "bär-polymer". Orienteringen bör kunna effektueras antingen genom en kemisk bindning (van der Waal) till polymeren⁵² eller genom att (vid hög polymer-koncentration) den fria lösningsvolymen är begränsad till långsmala utrymmen mellan polymerkedjorna (principen för filmtekniken). Det finns två uppenbara fördelar med strömnings-metoden: 1. På grund av den förhållandevis långa ljusvägen genom lösningen, kan låga koncentrationer av den cirkulär-dikroistiska föreningen användas. 2. Genom att det hela tiden kommer att finnas ett konstant antal molekyler i ljusvägen, oberoende av om lösningen strömmas eller står stilla, kommer förändringen i CD mellan strömmande och stillastående tillstånd endast att var en funktion av orienteringsgraden. I film-metoden innebär sträckningen, (förutom risken vid inhomogenitet i filmen, att ett parti med annan koncentration förs in i ljusstrålen) att antalet molekyler i ljusvägen reduceras.

* Mason har studerat CD i strömmande tillstånd hos lösningar av akridinorange och DNA⁵¹ men även av akridinorange och polyglutaminsyra.⁵⁴ De rapporterade CD-effekterna överensstämmer inte alls med vårt resultat, men det är t.ex. möjligt att andra komplex dominerat (jfr åldring⁵⁵⁻⁵⁷) eller att störande vinkelrät orientering förelegat. Det senare verkar inte otroligt med tanke på att man konsekvent erhållit CD-förändringar med samma tecken (positivt⁵⁴ eller negativt⁵¹) för samtliga band, vilken effekt kan väntas vid artefakt från linjär dikroism (Uppsats I p. 2685).

C $\pi \rightarrow \pi^*$ -övergångar i biaryler

Studiet av UV-spektra hos symmetriskt konjugerade heterocykler (t.ex. 2,2'-bitienyl) visar att de senare i lösning kan approximeras med en plan strukturmodell. Riktningarna hos de elektronövergångar som studerats måste vara perfekt längsaxel- eller perfekt kortaxelpolariserade, i molekyler med cis-konformation. Därigenom kan man dra slutsatsen om när denna konformation inte kan föreligga, efter en inspektion av experimentellt, polariserat spektrum. Sålunda förekommer 3,3'-bitienyl i lösning troligen som en blandning av cis och trans konformerer, 2,2'-bitienyl som trans samt 2,2'-bipyridyl som en blandning av cis och trans.

På grund av likartad polarisation hos banden i ett och samma spektrum eller på grund av att endast ett band var observerbart, kunde man ofta inte tillämpa metoden att från relativa polarisationer inom spektrum göra identifieringar med respektive övergångar. I stället gjordes oftast jämförelserna mellan polarisationsriktningarna hos de olika undersökta species varvid man byggde på antagandet om en viss orienteringsgrad lika för alla lika formade molekyler vid en viss definierad orienteringsgrad hos den omslutande polymeren. Ett sådant förfaringssätt har tidigare visat sig framgångsrikt vid studiet av $\pi \rightarrow \pi^*$ -övergångars riktning i likformiga cholestenoner.^{20,58}

REFERENSER

1. McCaffery, A.J. and Mason, S.F. Trans.Faraday Soc. 59 (1963) 1.
2. Burer, T. Helv.Chim.Acta. 46 (1963) 242.
3. McCaffery, A.J., Mason, S.F. and Norman, B.J. Chem.Comm.Chem. Soc. 1965 49.
4. Tanizaki, Y. Bull.Chem.Soc.Japan 33 (1960) 979.
5. Larsson, R. Studies on Cobaltanmines, Diss. Lund 1963.
6. Bjerrum, N. Kgl.Danske Videnskab.Selskab.Mat.-Fys.Medd. 7 (1926) No. 9.
7. Werner, A. Ber. 45 (1912) 121.
8. Larsson, R. and Johansson, L. Proc.Symposium Coord.Chem. (Tihany) (1964) 2267.
9. Larsson, R. Acta Chem.Scand. 16 (1962) 2267.
10. Larsson, R. and Norman, B. J.Inorg.Nucl.Chem. 28 (1966) 1291.
11. Evans, M.G. and Nancollas, G.H. Trans.Faraday Soc. 49 (1953) 363.
12. Manfrin, M.F., Varani, G., Moggi, L. and Balzani, V. Mol. Photochem. 1 (1969) 387.
13. Balzani, V. and Carassiti, V. Photochemistry of Coordination Compounds (Academic Press) London 1970 .
14. Woldbye, F. Studier over optisk aktivitet, Diss., Polyteknisk forlag, København 1969.
15. Partington, J.R. An advanced treatise on physical chemistry IV (1953) 210.
16. Moffitt, W. J.Chem.Phys. 25 (1956) 1189.
17. Ballard, R.E., McCaffery, A.J. and Mason, S.F. Proc. Chem. Soc. 1962 331.
18. Mason, S.F. Mol.Phys. 5 (1962) 343.
19. Blau, F. K.Akademie der Wissenschaften Wien Sitzungsberichte 107 (23) (1898) 767.

20. Yogeve, A., Ribold, J., Marero, J. and Mazur, Y. J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 4559.
21. McCaffery, A.J., Mason, S.F. and Ballard, R.E. J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 2883.
22. McCaffery, A.J., and Mason, S.F. Mol. Phys. 6 (1963) 359.
23. Nordén, B. Acta Chem. Scand. 23 (1969) 2925.
24. Harada, K. Naturwissenschaften 57 (1970) 114.
25. Stevenson, K.L. and Verdick, J.F. Mol. Photochem. 1 (1969) 271.
26. Allmand, A.J. and Webb, W.W. J. Chem. Soc. 1929 1518.
27. Allmand, A.J. and Webb, W.W. J. Chem. Soc. 1929 1531.
28. Riggs, W.M. and Bricker, C.E. Anal. Chem. 38 (1966) 897.
29. Jøeger, F.M. and Berger, G. Rec. Trav. Chim. 40 (1921) 153.
30. Johnson, C.H. Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1612.
31. Adamson, A.W. and Sporer, A.J. J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 3865.
32. Spees, S.T. and Adamson, A.W. Inorg. Chem. 1 (1962) 537.
33. Endicott, J.F. and Hoffman, M.Z. J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 3348.
34. Dwyer, F.P., Gyarfás, E.C. and Mellor, D.P. J. Phys. Chem. 59 (1955) 296.
35. Yamatera, N. Bull. Chem. Soc. Japan 31 (1958) 95.
36. Jörgensen, C.K. Adv. Chem. Phys. 5 (1963) 33.
37. Endicott, J.F. and Hoffman, M.Z. J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 4740.
38. Moggi, L., Sabatini, N. and Balzani, V. Gazz. Chim. Ital. 97 (1970) 980.
39. Adamson, A.W. Inorg. Nucl. Chem. 13 (1960) 275.
40. Forbes, G.S. and Heidt, L.J. J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2363.
41. Norton, B.M. J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2294.
42. Posey, F.A. and Taube, H. J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 15.
43. Nordén, B. opublicerade resultat.
44. Larsson, R. Acta Chem. Scand. 16 (1962) 2460.
45. La Mar, G. J. Chem. Phys. 41 (1965) 2992.

46. Fung, B.M. and Wang, I.H. Inorg. Chem. 8 (1969) 1867.
47. Fung, B.M. J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 5788.
48. Eaton, D.R. Can. J. Chem. 47 (1969) 2645.
49. Miki, E., Ishimori, T., Yamatera, H. and Okuno, H. Bull. Chem. Soc. Japan 42 (1969) 3007.
50. Pollard, F.H., Hansson, P. and Geary, W.J. Anal. Chim. Acta. 20 (1959) 26.
51. Mason, S.F. and McCaffery, A.J. Nature 204 (1964) 468.
52. Ikeda, S., Maekawa, M. and Isemura, T. J. Chem. Soc. Japan 39 (1966) 105.
53. Powers, J.C. J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 1781.
54. Ballard, R.E. McCaffery, A.J. and Mason, S.F. Biopolymers 4 (1966) 97.
55. Myhr, B.C. and Foss, J.G. Biopolymers 4 (1966) 949.
56. Yamabe, S. Archives of Biochemistry and Biophysics 130 (1969) 148.
57. Kleinwächter, V., Balcarova, Z. and Bohacek, J. Biochemica et Biophysica Acta 174 (1969) 188.
58. Yogev, A., Margulies, L., Amar, D. and Mazur, Y. J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 4558.
59. McCaffery, A.J., Mason, S.F. and Norman, B.J. Proc. Chem. Soc. 1964 259.
60. Hidaka, J. and Douglas, B.E. Inorg. Chem. 3 (1964) 1180.
61. Crabbé, P. Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry Holden-Day San Francisco 1965 81.

46. Fung, B.M. and Wang, I.H. Inorg. Chem. 8 (1969) 1867.
47. Fung, B.M. J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 5788.
48. Eaton, D.R. Can. J. Chem. 47 (1969) 2645.
49. Miki, E., Ishimori, T., Yamatera, H. and Okuno, H. Bull. Chem. Soc. Japan 42 (1969) 3007.
50. Pollard, F.H., Hansson, P. and Geary, W.J. Anal. Chim. Acta. 20 (1959) 26.
51. Mason, S.F. and McCaffery, A.J. Nature 204 (1964) 468.
52. Ikeda, S., Maekawa, M. and Isemura, T. J. Chem. Soc. Japan 39 (1966) 105.
53. Powers, J.C. J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 1781.
54. Ballard, R.E. McCaffery, A.J. and Mason, S.F. Biopolymers 4 (1966) 97.
55. Myhr, B.C. and Foss, J.G. Biopolymers 4 (1966) 949.
56. Yamabe, S. Archives of Biochemistry and Biophysics 130 (1969) 148.
57. Kleinwächter, V., Balcarova, Z. and Bohacek, J. Biochemica et Biophysica Acta 174 (1969) 188.
58. Yogev, A., Margulies, L., Amar, D. and Mazur, Y. J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 4558.
59. McCaffery, A.J., Mason, S.F. and Norman, B.J. Proc. Chem. Soc. 1964 259.
60. Hidaka, J. and Douglas, B.E. Inorg. Chem. 3 (1964) 1180.
61. Crabbé, P. Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry Holden-Day San Francisco 1965 81.

EFTERSKRIFT

Jag vill tacka alla som stött och hjälpt mig under detta arbete: Först min hustru, Gunnela, och mina föräldrar. Sedan min handledare, Ragnar Larsson, vars tålamod inför tusen frågor och idéer (dumma respektive vansinniga) varit utan gräns och utan vilkens omdömesfulla rådgivning jag stått mig slätt.

Sture Fronæus tackar jag för läsning (tröttsam) av mina uppsatser samt för positiv kritik av desamma, Peter Sellers för vetenskaplig språkgranskning, Kerstin Anderson och Anne-Charlotte Sjöholm för utskrift av manuskript, Karin Trankell för hjälp med figurtuschning, Ove Hansson, Evert Hedenstjärna, Sune Jönsson för allmän vetenskaplig verksamhet i samband med lösning av metodikproblem. För samarbete eller diskussioner tackar jag Birger Adell, Sven Bagger (Köpenhamn), Kjell Ivar Dahlqvist, Jürgen Eggers, Arne Fredga (Uppsala), Sture Forsén, Nina Gjøs, Rolf Håkansson, Erik Larsen (Köpenhamn), Bengt Nelander, Jiri Riha (Prag), Marianne Sundbom (Stockholm), Erik Wiklund, Flemming Woldbye (Köpenhamn), och Michael Zeppezauer (Uppsala).

Lund 1 mars 1971

Bengt Nordén

